

Wärme gestellt wird, so verwittert es sehr bald und verliert all sein Krystallwasser. Löst man dieses Salz darauf in absolutem Alkohol und läßt die Lösung in der Wärme abdunsten, so schießt ein wasserfreies Salz an, von derselben Farbe wie das wasserhaltige, und in theils rhombischer, theils davon abgeleiteter sechsseitiger prismatischer Form, mit bedeutend schiefen Winkeln als das wasserhaltige Salz.

Die Analyse des wasserhaltigen Salzes geschah auf folgende Weise. 0,625 Grm. desselben, in reinen und deutlichen Krystallen, wurden auf einem Uhrglase abgewogen, und in die Temperatur $+60^{\circ}$ C. gebracht; nach ein Paar Stunden hatte sich das Gewicht auf 0,582 Grm. vermindert; ferner eine Stunde lang der Wärme 75° C. ausgesetzt, behielten sie ihr Gewicht unverändert. Das Gewicht des Krystallwassers betrug also 0,043. Die rückständigen 0,582 Grm. brachte ich in die Kugel eines ähnlichen Apparats, wie er beim Platinsalz angewandt und beschrieben wurde, bewerkstelligte die Reduction mit Wasserstoffgas unter Anwendung einer sogleich stärkeren Hitze, und liefs die gebildete Bromwasserstoffsäure von einer Lösung salpetersauren Silberoxyds aufnehmen, ohne jedoch das Gewicht des Bromsilbers zu bestimmen. Die Masse in der Kugel wurde dunkler und schmolz während der Operation, ohne dafs sich in der Röhre flüssige Säure bildete, wonach es scheint, dafs bei dem Verwittern in der Wärme das Wasser vollständig fortgegangen war. Der Rückstand in der Kugel nach vollendeter Reduction wurde durch Behandlung mit Wasser zerlegt in 0,126 Grm. Kaliumbromid und 0,207 Grm. metallisches Gold. Wird die Summe, nämlich 0,333, abgezogen von 0,582, so ist der Rest: 0,249 Grm. das Gewicht des fortgegangenen Broms. Auch bei dieser Ope-

ration setzte sich ein dem früher erwähnten ähnliches weisses Sublimat ab, aber auch hier in so geringer Menge, dafs es kaum auf der Wage zu bemerken war. Das Resultat der Analyse wird folgendes:

		Berechnet.
Bromkalium	20,16	19,70
Gold	33,12	33,36
Brom	39,84	39,39
Wasser	6,88	7,55
	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

wornach die Formel für die chemische Zusammensetzung des Salzes wird:



Aus dieser Untersuchung folgt also, dafs die Verbindung, welche das Platinbromid und Natronbromid mit Krystallwasser bildet, vollkommen analog ist der längst bekannten, von Vauquelin analysirten Verbindung von Platinchlorid mit Natriumchlorid, so wie auch, dafs das Salz, welches das Goldbromid mit Kaliumbromid und Krystallwasser bildet, in allen Theilen übereinstimmt mit dem entsprechenden, aus den Chloriden der beiden letzteren Metalle bestehenden Salze, gemäfs der neuerlich von Berzelius damit angestellten Analyse ¹⁾.

Es folgt ferner aus den obigen Analysen, dafs die Bromide von Platin und Gold, der Atomenzahl nach, vollkommen den Chloriden der genannten Metalle analog zusammengesetzt sind. Der Berechnung nach enthalten

100 Th. Platinbromid.	100 Th. Goldbromid.
61,34 Th. Brom	54,17 Th. Brom
38,66 - Platin	45,83 - Gold.

1) *K. V. A. Handl. f.* 1829, p. 155. (*Ann. Bd. XVIII S. 597.*)

V. *Ueber das Jodplatin und dessen Verbindungen mit anderen Jodiden, mit Jodwasserstoffsäure und jodwasserstoffsaurem Ammoniak; von Hrn. Lassaigne.*

(*Ann. de chim. et de phys. T. LI p. 113. Auszug.*)

Das Platin verbindet sich mit dem Jod in zwei Verhältnissen, genau in entsprechenden wie mit dem Chlor, aber diese Verbindungen lassen sich nicht geradezu darstellen. Zerriebener Platinschwamm kann mit gepulvertem Jod und Wasser stundenlang gekocht oder mit einem Gemenge von Jodwasserstoffsäure und Salpetersäure digerirt werden, ohne dafs ein Jodplatin zu Stande kommt; auf trockenem Wege scheint sich zwar ein solches unter gewissen Umständen erhalten zu lassen, aber nur schwierig und nicht frei von eingemengtem Platin. Dagegen gelingt es leicht diese Verbindungen auf indirectem Wege darzustellen.

Platinjodür. Es bildet sich, wenn Platinchlorür, erhalten durch mäßiges Erhitzen von Platinchlorid, und Entfernen des nicht zersetzten Chlorids durch Waschen mit Alkohol von 38° B., mit einer etwas concentrirten Lösung von Jodkalium eine Viertelstunde erwärmt wird, als ein schwärzliches schweres Pulver, das zu seiner Reinigung nur der Waschung bedarf ¹⁾).

Es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser und Alkohol, unveränderlich an der Luft, läßt sich bis 250° C. unzersetzt erhitzen, zerfällt aber bei der Siedhitze des Quecksilbers in Jod, das entweicht, und

1) Dagegen läßt es sich nicht durch Erhitzung des Jodids bilden (indem dabei immer ein Gemenge von Jodid und Platin zurückbleibt), auch nicht durch Behandlung des Jodids mit schwelliger Säure oder den Jodüren anderer Metalle.

Platin, das zurückbleibt. Salpeter-, Schwefel- und Salzsäure haben, selbst concentrirt, weder kalt noch warm eine Wirkung auf dasselbe. Aetzkali und Aetznatron zersetzen einen Theil desselben unter Abscheidung von Platinoxydul, während sie mit dem andern ein Doppelsalz bilden. Ammoniak verwandelt es bei gewöhnlicher Temperatur in eine dunkle grünlichgelbe Substanz, die, nach dem Waschen und Trocknen, erhitzt, erst Ammoniak, dann Joddämpfe und jodhaltiges jodwasserstoffsäures Ammoniak ausgiebt und Platin zurückläßt. Das Wasser, aus welchem sich diese Substanz (nach L's Ansicht ein ammoniakalisches Oxyjodür von Platin) abgesetzt hat, enthält jodwasserstoffsäures Ammoniak.

0,750 Platinjodür, durch Erhitzung zersetzt, gaben 0,3285 Platin; — 0,620 Jodür, eben so behandelt, lieferten 0,2334.

Hienach ist die Zusammensetzung des Jodürs:

	I.	II	Berechnet.	Atome.
Jod	56,2	55,9	55,6	2
Platin	43,8	44,1	44,4	1

Platinjodür und *Jodkalium* mit Wasser 24 Stunden lang in gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, oder noch besser einige Stunden lang gekocht, geben, wiewohl der größte Theil des Jodürs dabei unangegriffen am Boden liegen bleibt, eine gelbliche Lösung, aus welcher bei langsamer Verdampfung blafs citronengelbe Tafeln anschleissen, die zwar Krystalle von Jodkalium beigemengt enthalten und sich von diesen nicht trennen lassen, doch aber, nach L's Ansicht, die Existenz eines Chloro-Platinits von Kalium wahrscheinlich machen.

Platinjodür mit *Jodwasserstoffsäure* von 1,038 Dichte in Berührung gebracht, wird in gewöhnlicher Temperatur zersetzt in Platinjodid, das sich in der Säure zu einer rothen Verbindung auflöst, und in metallisches Platin, welches die Flüssigkeit als eine glänzende stahlgrüne

Haut überzieht. Die Jodwasserstoffsäure wirkt also auf das Platinjodür, wie die Chlorwasserstoffsäure auf das Platinchlorür.

Platinjodid erhält man leicht durch Vermischung einer Lösung von Platinchlorid mit einer von Jodkalium. Die Flüssigkeit wird sogleich orangeroth ¹⁾ und kurz darauf dunkler und weinroth, ohne daß sich ein Niederschlag absetzt; erhitzt man sie aber, so trübt und bräunt sie sich, und, wenn sie in's Sieden geräth, fällt ein schwarzes, je nach der Concentration der Flüssigkeit, flockiges oder krystallinisches Pulver nieder. Dabei entweichen Joddämpfe, wie Hr. L. sich versichert hat, vermöge freier Säure des Chlorids, die auf das Jodkalium zersetzend einwirkt; wenn das Chlorid möglichst säurefrei ist, zeigen sich keine Joddämpfe.

Das so erhaltene Jodid, nachdem es gewaschen und entweder auf dem Wasserbade oder im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet worden, ist, wie das Jodür, ein schwarzes, abfärbendes, zuweilen wie gepulvertes Manganhyperoxyd krystallinisch aussehendes Pulver. Es wird vom Wasser nicht gelöst, noch zersetzt, kann Stunden lang damit gekocht werden, ohne daß sich (wie Berzelius angiebt) Joddämpfe entwickeln. In der Hitze wird es eher wie das Jodür, schon bei 131° C. zersetzt, unter Entweichung eines Theils seines Jods. Es läßt sich indess selbst durch vorsichtiges und langsames Erwärmen nicht in Jodür verwandeln; der Rückstand ist immer ein Gemenge von Jodid und Platin. Alkohol von 88 Procent löst das Jodid, selbst in der Kälte, zu einer gelblichgrünen Flüssigkeit, noch mehr in der Wärme, wo die Farbe auch intensiver ist. Die Flüssigkeit wird nicht von Wasser getrübt; zur Trockne abgedampft hinterläßt sie einen in Wasser unlöslichen Rückstand, der sich wie Platinjodür verhält. Jod mit Wasser angerührt, welches Jodid suspendirt enthält, bewirkt keine Lösung desselben.

1) Es wird dadurch noch $\frac{1}{10000}$ Platin in einer Flüssigkeit angezeigt.

Concentrirte Chlorlösung zersetzt in der Kälte nach und nach das Jodid, unter Entstehung von Platinchlorid, und, je nach der Menge des Chlors, von Jod oder Chlorjod. Schwefelsäure wirkt kalt auf das Jodid nicht ein; in der Wärme entwickelt sie aber Jod daraus.

Zusammensetzung ¹⁾. 1,040 eines 48 Stunden lang im trocknen Vacuo erhaltenen Jodids, durch Hitze zersetzt, gaben 0,2927 Platin. — 0,830 gaben, eben so behandelt, 0,2327. Hienach besteht das Jodid aus:

	I.	II.	Rechnung.	Atome.
Jod	71,85	71,96	71,91	4
Platin	28,15	28,04	28,09	1

Platin-Kalium-Jodid. Das Platinjodid löst sich in einer Lösung des Jodkaliums mit schön weinrother Farbe, und giebt dann durch freiwillige Verdunstung schwarze, metallischglänzende, rechtwinklige Prismen mit 4 flächiger Zuspitzung. Durch Alkohol von 36° von den beigemengten Krystallen des Jodkaliums getrennt, stellen sie das reine Doppelsalz dar. Diefs ist unveränderlich an der Luft, mit schön dunkelrother Farbe in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol von 38 Procent. Von concentrirter Schwefelsäure erleidet es in der Kälte keine Einwirkung (wie das Doppelsalz von Platinchlorid und Kaliumchlorid), wiewohl das Jodkalium für sich von ihr bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt wird.

Zufolge einer Analyse besteht diefs Doppelsalz aus 1 A. Platinjodid und 1 At. Kaliumjodid, entsprechend der Formel $=PtJ^4 + KJ^2$. Hr. L. glaubt indess, es gebe

1) Hr. Kane, Professor der Chemie in Dublin, giebt an (*Phil. Mag. Ser. III Vol. II p. 197*), durch Fällung des Platinchlorids mit Jodkalium, nach Auswaschung des Platin-Kalium-Chlorids, ein Sesquijodid von Platin erhalten, und diefs sowohl mit Kaliumjodid (zu gleichen Atomgewichten) als auch mit jodwasserstoffsäurem Ammoniak (1 At. von diesem mit 5 At. vom Sesquijodid) zu Doppelsalzen verbunden zu haben. Man sieht, diese Angaben weichen bedeutend von denen des Herrn Lasaigne ab.

auch ein Doppelsalz $\text{PtJ}^4 + 2\text{KJ}^3$, welches nur in Wasser gelöst bestehe, und die Ursache sey, daß das eben beschriebene beim Anschleifen mit Jodkalium verunreinigt werde.

Platin-Natrium-Jodid, wie das vorübergehende Doppelsalz zu erhalten, bildet in trockner Luft zarte, prismatische, gestreifte, bleischwarze Nadeln, die an feuchter Luft zerfließen, und mit dunkel weinrother Farbe sich reichlich in Wasser und Alkohol lösen. Es ist vermuthlich: $\text{PtJ}^4 + \text{NaJ}^2$.

Platin-Barium-Jodid, zerfließlich wie das Natrium-Doppelsalz, doch weniger.

Platin-Zink-Jodid. Ebenfalls direct aus beiden Jodiden zu erhalten, krystallisirt sehr schwer, sondern stellt nur einen röthlichen Syrup dar, in welchen man einige verworrene Krystalle erblickt. Er ist sehr löslich in Wasser und zerfließlich an der Luft.

Platinjodid und jodwasserstoffsäures Ammoniak. Ersteres löst sich schon in der Kälte in einer Lösung des letzteren auf, und die rothe Flüssigkeit, vorsichtig abgedampft, giebt kleine quadratische, schwärzliche, metallischglänzende Blättchen, welche eine Verbindung beider Salze darstellen. Diese ist unveränderlich an der Luft, unlöslich in Alkohol, wenig, aber mit schön weinrother Farbe löslich in Wasser. Sie enthält kein Krystallisationswasser; giebt, in einer Retorte erhitzt, Ammoniakgas, Stickgas, Joddampf und jodhaltiges jodwasserstoffsäures Ammoniak, während 23 Proc. Platin zurückbleiben. Eine Analyse (auf welche Weise angestellt, ist nicht gesagt) führte zu der Zusammensetzung:



Jodwasserstoffsäures Platinjodid bildet sich, schon in der Kälte, direct durch Digestion des Jodids mit der Säure. Die Flüssigkeit ist schön roth, und giebt, unter einer Glocke über Aetzkalk abgedunstet, kleine schwärzliche Nadeln und farnkrautähnliche Blättchen. Das Salz

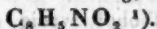
ist geruchlos, von scharfem, etwas stiptischem, aber keineswegs saurem Geschmack, wird an der Luft, unter Annahme einer weinrothen Farbe, etwas feucht, löst sich sehr leicht in Wasser, zersetzt sich sehr langsam im Vacuo, erträgt wiederholte Abdampfungen unverändert; zerfällt in höherer Temperatur in Joddämpfe und jodhaltige Jodwasserstoffsäure, während Platinpulver von der Form der Krystalle zurückbleibt. Nach einer Analyse (deren Detail gleichfalls nicht angegeben ist) besteht es aus $J^2H^2 + PtJ^4$. Alkalien wandeln diese Verbindung in Doppeljodide um.

VI. *Versuche über die Bernsteinsäure.*

Hr. Felix d'Arcet hat der Pariser Academie folgende Resultate einer von ihm über die Bernsteinsäure angestellten Untersuchung mitgetheilt;

1) Die Bernsteinsäure kann wasserfrei dargestellt werden, und ist dann $C_8H_4O_3$.

2) Diese trockne Säure giebt mit trockenem Ammoniak eine amid-artige Verbindung, bestehend aus:



3) Bernsteinsaurer Kalk trocken destillirt giebt eine Flüssigkeit, verschieden von der der essigsauren und benzoësauren Salze, und zusammengesetzt aus: $C_{16}H_{10}O$.

4) Es giebt einen Bernsteinsäure-Aether, entsprechend der Formel: $C_{16}H_{14}O_4$, anzusehen als bernsteinsaurer Kohlenwasserstoff mit 1 At. Wasser (*L'Institut*, No. 62 p. 230. — C ist hier ohne Zweifel = 36,218 genommen).

1) Also: $C_8H_4O_3 + NH_3 - OH_2$

P.

VII. *Ueber die Scheidung von Quecksilber und Kupfer mittelst Ameisensäure, nebst einigen Bemerkungen über das Verhalten dieser Säure zum Oxyd, Chlorid und Chlorür des Quecksilbers;*

von P. A. v. Bonsdorff.

In seiner interessanten Arbeit über die Ameisensäure hat Hr. Prof. Göbel zu Dorpat gezeigt, daß diese Pflanzensäure und deren Natronsalz die Eigenschaft besitzen, die edlen Metalle zu reduciren, und daß sie deshalb als vortreffliche Reagenzien zur Scheidung dieser Metalle von andern benutzt werden können. Da ich schon im Winter des Jahres 1833 das Vergnügen hatte, mich bei Hrn. Prof. Göbel von diesem Verhalten der Ameisensäure und dessen Anwendbarkeit zu überzeugen, so wollte ich mich desselben bei der Analyse eines Quecksilber und Kupfer enthaltenden Salzes zur Trennung dieser beiden Metalle bedienen. Die von mir in dieser Hinsicht angestellten Versuche waren zwar nicht ohne guten Erfolg, zugleich aber wurde ich auf eine andere Methode der Anwendbarkeit der Ameisensäure zu analytischem Behufe geleitet, welche mir der Bekanntmachung nicht unwerth erscheint.

Den Erfahrungen des Hrn. Göbel gemäß sollte man die zu trennenden Metalle in Salpetersäure auflösen und die neutrale Auflösung mit ameisensaurem Natron kochen, wornach dann das zu Metall reducirte Quecksilber zu sammeln und zu wägen, und das in der Auflösung noch befindliche Kupferoxyd nach bekannten Methoden abzuscheiden wäre. Da aber in dem Salze, welches ich zu analysiren hatte, die genannten Metalle als Chloride vorhanden waren, und Hr. G. angiebt, daß » Quecksilber-

chlorid-Lösung nur partiell zersetzt und das Quecksilber als Chlorür abgeschieden werde,« so habe ich das Verfahren dahin abgeändert, daß ich die Chloride der genannten Metalle, in Wasser gelöst, mit ätzendem Kali kochend fällte, das Gemenge ruhig stehen liefs, die klare Flüssigkeit mit Wasser versetzt mehrmals abgofs, und endlich die niedergeschlagenen Metalloxyde in der Siedhitze mit Ameisensäure behandelte. Das Quecksilber hatte sich regulinisch abgesondert und das Kupferoxyd in der Flüssigkeit aufgelöst. Die Trennung der beiden Metalle war also ganz vollkommen; allein, um das Quecksilber sammeln und mit der Wage bestimmen zu können, schien mir diese Methode doch nicht so ganz befriedigend. Das Metall wird nämlich gewöhnlich in Pulverform abgesondert, und wenn auch, nach Eintrocknen der Flüssigkeit, das Quecksilber sich zu einer zusammenhängenden regulinischen Masse vereinigt, klebt dieselbe doch als eine Haut an dem Boden des Gefäßes und ist von demselben nicht so leicht vollkommen abzulösen, während ein anderer Theil immer pulverförmig bleibt, und durch sein gar nicht mehr metallisches Ansehen Zweifel an der Reinheit des Metalles erwecken kann. Ueberhaupt scheint es mir, daß die Methoden, ein Metall bei der Analyse im regulinischen Zustand darzustellen, so nett und befriedigend sie auch sich zeigen mögen, doch bei quantitativen Bestimmungen oft mit Unbequemlichkeit und Unsicherheit verbunden, und darum den Abscheidungen der Metalle in anderen Zuständen nachzusetzen sind.

Um die genannten Unbequemlichkeiten zu vermeiden und die Trennung der erwähnten Metalle sicher und leicht zu bewerkstelligen, habe ich mich der Ameisensäure auf eine andere Art bedient, die mir so genügend scheint, daß, wie ich glaube, die Anwendung dieses vortrefflichen Reagenzes zu quantitativen analytischen Untersuchungen nichts zu wünschen übrig läßt.

Ehe ich zur Beschreibung dieser Methode übergehe,

halte ich es nicht für überflüssig, die Resultate einiger vorläufigen Versuche, die als Grundlage des analytischen Verfahrens zu betrachten sind, anzuführen.

Wird Quecksilberoxydhydrat mit einer Auflösung von Kaliumchlorid anhaltend gekocht, so erleidet es, wie bekannt, gar keine Veränderung. Auch wenn man dieser Mischung ameisensaures Natron hinzufügt und das Kochen fortsetzt, findet keine merkliche Einwirkung statt. Wird aber ein Gemeng von Quecksilberoxydhydrat und Chlorkalium, namentlich wie man es erhält, wenn man eine Auflösung von Quecksilberchlorid mit ätzendem Kali ¹⁾ kochend fällt, noch siedendheiß nach und nach in kleinen Portionen mit freier Ameisensäure versetzt, bis der Niederschlag eine isabellgelbe Farbe erhalten hat, und wird hernach das Ganze in einer Temperatur von 70° bis 80° C. erhalten, so entsteht nach einer Weile, falls die gehörige Menge Ameisensäure zugesetzt worden war, mit einem Mal gleichsam eine Gährung, eine starke Entwicklung von Kohlensäure, wobei der Niederschlag weiß wird. Die Bildung und Entwicklung der Kohlensäure dauert fort, während sich auch ununterbrochen weißse schuppige Krystalle von Seidenglanz absetzen, und nach zwei bis drei Stunden ist der ganze Quecksilbergehalt als Chlorür theils in Pulverform, theils in Schuppen niedergeschlagen, so daß in der Auflösung keine Spur von dem Metall mehr übrig ist.

Aus dem Angeführten läßt sich die Theorie dieser Operation leicht ableiten. Der Sauerstoff des Quecksilberoxyds theilt sich: die eine Hälfte desselben oxydirt das Kalium, die andere das Kohlenoxyd eines Theils der Ameisensäure und führt dadurch die Entwicklung von Kohlensäure herbei. Das Chlor des Kaliums verbindet sich mit dem Quecksilber, während der unzersetzte Theil der Ameisensäure sich mit dem Kali vereinigt. Wenn man

1) Was vom Kali und Kaliumchlorid gesagt ist, gilt auch vollkommen vom Natron und Natriumchlorid.

also das Gemisch filtrirt, befindet sich in der Flüssigkeit nur ameisensaures Kali und Chlorkalium.

Dafs dieß wirklich der Vorgang sey, davon kann man sich durch folgenden Versuch überzeugen. Fällt man eine Auflösung von Quecksilberchlorid mit ätzendem Kali, dieß so wenig als möglich in Ueberschuß hinzugesetzt, und gießt von der klar gewordenen Flüssigkeit genau die Hälfte fort, so bekommt man, wenn man das aus Quecksilberoxyd und der anderen Hälfte des Kaliumchlorids bestehende Gemeng auf die beschriebene Weise mit Ameisensäure behandelt, eben so den ganzen Gehalt an Quecksilber als Chlorür, und in der Flüssigkeit bleibt nur ameisensaures Kali zurück. Da sich in jenem Gemenge nur die Hälfte des dem Quecksilberoxyd entsprechenden Kaliumchlorids befand, so ist offenbar die andere Hälfte des Sauerstoffs dieses Oxyds von dem Kohlenoxyde der Ameisensäure zur Bildung von Kohlensäure aufgenommen worden.

Zur Bewerkstelligung der eben beschriebenen Abscheidung des Quecksilberchlorürs ist die Temperatur von 70° bis 80° C. gar nicht nothwendig; eine niedrigere Temperatur bringt die Wirkung ebenfalls hervor, nur ist dann eine längere Zeit erforderlich. Man kann also auch jenes Gemenge auf einen warmen Ofen von 50° bis 60° C. stellen, und dieß ist selbst sehr zweckmäfsig, ja für die Genauigkeit des Resultates sicherer. Nach Verlauf von einem halben Tag oder 24 Stunden ist das Chlorür dann vollkommen abgesondert. Je langsamer diese Absonderung oder Bildung des Chlorürs geschieht, desto schöner fallen die Krystalle aus; sie zeigen dann einen herrlichen weissen Seidenglanz, sind, so lange sie in der Flüssigkeit bleiben, zu Federn oder Dendriten zusammengewachsen, und haben, herausgenommen, wo ihr Zusammenhang verloren geht, im Aeußern die grösste Aehnlichkeit mit der natürlichen Borsäure von der Insel Volcano.

Fügt man dem Quecksilberoxydhydrat eine etwas größere Menge von Chlorkalium-Lösung hinzu, und versetzt dießs Gemenge siedendheiß mit der gehörigen Menge Ameisensäure, so bekommt man sogleich eine vollkommene und klare Lösung. Wird nun diese klare Auflösung auf zuvor beschriebene Weise warm gehalten, so krystallisirt das Quecksilberchlorür unter Entwicklung von Kohlensäure allmähig heraus und bildet die schönsten Krystallgruppen. Sogar wenn man eine solche klare Auflösung in gewöhnlicher Temperatur und einem lose bedeckten Gefäße sich selbst überläßt, findet man nach Verlauf einiger Wochen, währenddess die Flüssigkeit eingetrocknet ist, die Bildung des Chlörürs und die Zersetzung der Ameisensäure vollkommen vor sich gegangen. Löst man nämlich die trockne Masse in Wasser auf, so bleibt Quecksilberchlorür ungelöst zurück, als kleine körnige Krystalle, von lichtgrauer, in's Veilchenblaue fallender Farbe, dem natürlichen Calomel sehr ähnlich, und in der Auflösung ist kein Quecksilber mehr vorhanden.

Zur Prüfung der Auflösung auf einen möglichen Hinterhalt von Quecksilber habe ich theils Kali, theils Schwefelwasserstoffgas angewandt, und bei allen den verschiedenen Auflösungen keine merkbare Spur davon gefunden. Das empfindlichste Reagenz ist doch immer der Geschmack, und so geprüft, zeigten die Auflösungen immer, daß das Quecksilber vollkommen niedergeschlagen war.

Behandelt man hingegen das eben erwähnte Gemenge von Quecksilberoxydhydrat, Chlorkalium und Ameisensäure in fortgesetzter Kochhitze, so entsteht eine ganz andere Wirkung, wie das Folgende zeigen wird.

Wird eine siedendheisse Auflösung von Quecksilberchlorid mit ameisensaurem Natron oder Kali versetzt, und die Flüssigkeit zwei oder drei Stunden lang in einer Temperatur von 70° bis 80° C. erhalten, so wird das Chlorid vollständig zu Chlörür reducirt, und dieses scheidet sich unter Entwicklung von Kohlensäure in schuppigen Kry-

stallen ab. Setzt man aber ein solches Gemenge entweder gleich oder erst nach Bildung und Abscheidung des Chlortürs der Siedhitze aus, so wird das Chlortür zum Metall reducirt, und zuletzt ist nichts anderes als reines metallisches Quecksilber ungelöst übrig.

Bei einer niederen Temperatur wird also die Hälfte des Chlors mit dem Kalium verbunden, und die Ameisensäure durch den Sauerstoff des Kalis zersetzt. In der Siedhitze aber vereinigt sich auch das Uebrige, d. h. der ganze Chlorgehalt mit dem Kalium, und die dem entsprechende Menge des ameisen-sauren Kalis wird in Chlorkalium und Kohlensäure umgewandelt. Mischt man also eine Portion Calomel mit einer abgewogenen, ihr entsprechenden Menge von ameisen-saurem Kali, so wird das Chlortür vollkommen zersetzt, die Ameisensäure wird in Kohlensäure verwandelt und es bleibt in der Auflösung zuletzt nichts anderes übrig als Chlorkalium und metallisches Quecksilber.

Aus dem eben Angeführten folgt deutlich, daß wenn das aus Quecksilberoxydhydrat, Chlorkalium und freie Ameisensäure gemachte Gemeng in der Siedhitze behandelt wird, statt reines Chlortür, nach und nach metallisches Quecksilber abgesondert wird.

Endlich mag hier noch in Bezug auf die Vergleichung des Verhaltens von Quecksilber und Kupfer bemerkt seyn, daß eine Auflösung von Kupferchlorid, siedend mit ameisen-saurem Kali oder Natron behandelt, einen lichtgrünen Niederschlag, wahrscheinlich sogenanntes basisches Chlorkupfer liefert, daß aber, wenn Kupferchlorid siedendheiß mit ätzendem Kali gefällt wird, das niedergeschlagene Oxyd sich augenblicklich in Ameisensäure auflöst.

Aus diesen vorläufigen Bemerkungen läßt sich nun die eigentliche analytische Methode, Quecksilber und Kupfer mittelst Ameisensäure von einander zu trennen, sehr leicht herleiten.

Die erste Bedingung für diese Methode ist also, daß

die Metalle im oxydirten Zustand sich befinden oder als Oxydhydrate aus ihrer Auflösung niedergeschlagen worden sind; und die zweite, dafs Kaliumchlorid (oder Natriumchlorid) zugesetzt werde, falls diese Verbindung nicht schon durch das Niederschlagen der Metalle gebildet worden ist. Das einfachste Verfahren ist demnach, die Verbindung, in welcher sich die Metalle befinden, in Salpetersäure aufzulösen, und, zur Umwandlung der Metalle in Chloride, mit Salzsäure zu versetzen, oder auch die Verbindung sogleich in Königswasser aufzulösen. Die Lösung wird jetzt zum Kochen erhitzt, mit ätzendem Kali bis zur merkbaren alkalischen Reaction gefällt, und mit einer gehörigen Menge Ameisensäure versetzt. Das Gemenge wird nun ein Paar Stunden lang in einer Temperatur von 70° bis 80° C. erhalten, oder lieber einen halben bis ganzen Tag einer niederen Wärme, etwa von 50° bis 60° , ausgesetzt, wo dann der ganze Gehalt an Quecksilber sich als Chlorür theils in Pulverform abgeschieden, theils in Schuppen herauskrystallisirt hat, und das Kupferoxyd von der Ameisensäure aufgenommen worden ist. Nach Verlauf der gehörigen Zeit filtrirt man das Gemeng, wo das Chlorür sich sehr leicht auswaschen läßt, und nur eine Temperatur von ungefähr 60° C. nöthig hat, um vollkommen wasserfrei zu werden.

Um sicher zu seyn, dafs kein Quecksilber sich mehr in der Auflösung befinde, setzt man die filtrirte Lösung wieder der früheren Wärme aus, wo, im Fall noch etwas Quecksilber vorhanden wäre, sogleich eine Trübung von Chlorür entsteht. Wenn diese nicht eintritt, kann man das Kupfer aus der Auflösung abscheiden, und zwar am vortheilhaftesten dadurch, dafs man die Auflösung, zum Vertreiben der Ameisensäure, mit Schwefelsäure oder Salpetersäure versetzt, die Auflösung zur Trockne abdampft, den Rückstand ein wenig erhitzt und wieder in Wasser löst. Wird die Lösung mit kohlensaurem Kali gefällt, zur Trockne abgedampft, der Rückstand ein wenig

erhitzt und in Wasser gelöst, so erhält man das Kupferoxyd, welches sich leicht sammeln und waschen läßt ¹⁾).

Aus dem eben Angeführten ergeben sich also folgende Thatsachen als Hauptresultate:

1) Wird eine Auflösung von Quecksilberchlorid mit ameisensaurem Kali (oder Natron) versetzt und in einer gelinden Wärme von höchstens 70° bis 80° C. gehalten, so schlägt sich der ganze Quecksilbergehalt als Chlortür in schuppigen Krystallen nieder. Je niedriger die Temperatur ist, desto langsamer geschieht diese Ausscheidung, und bei dem angegebenen Wärmegrad ist sie in ein Paar Stunden vollständig beendet. Die Hälfte des Chlors verbindet sich mit dem Kalium, und die Ameisensäure wird durch den Sauerstoff des Kalis in Kohlensäure umgewandelt.

2) Wird hingegen das genannte Gemeng einer anhaltenden Siedhitze ausgesetzt, so verbindet sich allmählig der ganze Chlorgehalt mit dem Kalium, das Quecksilber scheidet sich erst als Chlortür, aber bald als Metall aus, und eine doppelte Menge Ameisensäure wird in Kohlensäure verwandelt.

3) Eben so reducirt sich Quecksilberchlortür, wenn es mit der gehörigen Menge ameisensauren Kalis anhaltend in Siedhitze behandelt wird, zu Metall, und in der Auflösung entsteht bloß Chlorkalium, nachdem die ganze Ameisensäure als Kohlensäure fortgegangen ist.

4) Fügt man Quecksilberoxydhydrat zu einer Auflösung von Chlorkalium (oder Chlornatrium) und Ameisensäure, und setzt dieses Gemenge der Wärme aus, wie es unter No. 1 vorgeschrieben ist, so scheidet sich alles Quecksilber als Chlortür, theils in Pulver, theils als schuppige Krystalle aus, und in der Flüssigkeit bleibt bloß ameisensaures Kali und überschüssiges Chlorkalium gelöst.

1) Fällt man das ameisensaure Kupferoxyd unmittelbar mit kohlensaurem Kali, so bekommt man, wenigstens nach meiner Erfahrung, ein Oxyd, das durch das Filtrum geht, und sich schwer sammeln läßt.